

1/9/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008015680

WPI Acc No: 89-280792/198939

XRAM Acc No: C89-124188

Glass fibre sizing compsn. - comprises polyvinyl acetate and colloidal silica for spray shaping method

Patent Assignee: NIPPON GLASS SENI KK (NIGF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 1203247	A	19890816	JP 8828486	A	19880209		198939 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8828486 A 19880209

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 1203247	A		4			

Abstract (Basic): JP 1203247 A

Glass fibre sizing compsn. for use in shaping of reinforced plastics by spraying simultaneously liq. synthetic resin and glass fibres against shaping die, comprises polyvinyl acetate and colloidal silica.

ADVANTAGE - The compsn. exhibits excellent cuttability and dispersibility as well as excellent adhesion to shaping die.

0/0

Title Terms: GLASS; FIBRE; SIZE; COMPOSITION; COMPRISE; POLYVINYL; ACETATE;

COLLOID; SILICA; SPRAY; SHAPE; METHOD

Derwent Class: A32; F06

International Patent Class (Additional): C03C-025/02; D06M-015/33

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F08; A11-B09C; A12-G; A12-S08B; F01-H06A; F03-D

Plasdoc Codes (KS): 0011 0205 0222 0224 0228 0231 0787 2214 2307 2424 2441

2491 2545 3252 2724

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03& 04- 066 067 229 303 308 309 311 431 434 44& 441 46& 476 477

54& 597 600 687 688 723

Derwent Registry Numbers: 1694-U; 5214-U

BEST AVAILABLE COPY

1/9/1

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat.

(c) 1998 European Patent Office. All rts. reserv.

9250971

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1203247 A2 890816 <No. of Patents: 001>

**PATENT FAMILY:**

**JAPAN (JP)**

Patent (No,Kind,Date): JP 1203247 A2 890816

GLASS FIBER SIZING COMPOSITION FOR SPRAY-UP MOLDING (English)

Patent Assignee: NIPPON GLASS FIBER CO LTD

Author (Inventor): NAKAMURA KENICHI

Priority (No,Kind,Date): JP 8828486 A 880209

Applic (No,Kind,Date): JP 8828486 A 880209

IPC: \* C03C-025/02; D06M-015/333

CA Abstract No: ; 112(14)123981J

Derwent WPI Acc No: ; C 89-280792

JAPIO Reference No: ; 130504C000158

Language of Document: Japanese

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-203247

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 C 25/02  
// D 06 M 15/333

識別記号 庁内整理番号  
N-8821-4G  
7438-4L

⑬公開 平成1年(1989)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 スプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物

⑮特 願 昭63-28486

⑯出 願 昭63(1988)2月9日

⑰発明者 中村 賢一 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内

⑱出願人 日本硝子繊維株式会社 三重県津市高茶屋小森町4902番地

⑲代理人 弁理士 土屋 勝

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

スプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物

## 2. 特許請求の範囲

ポリ酢酸ビニルとコロイダルシリカとからなることを特徴とするスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物に関し、更に詳しくは、カット性及び分散性が優れると共に、成型型に対する良好な密着性を示すスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物に関する。

(従来技術)

酢酸ビニルエマルジョンは、ガラス繊維強化樹脂におけるスプレーアップ成形法として広く使用されている。このスプレーアップ成形法とは、型のうえに液状合成樹脂とガラス繊維を同時に吹きつけて積層する強化プラスチックの成形方法の一種である。スプレーアップには通常双頭のスプレーガンが用いられるが、そこにはさらにカッターがつけられ、それにガラス繊維ロービングを供給するとロービングは所定の長さに切断されたのち液状合成樹脂の噴流の中に混入される。次にそれが金型のうえに吹き付けられたのちローラーで表面を脱泡し、引き続き通常は室温で硬化される。

ところで、このスプレーアップに使用される処理剤として幾つかの提案がされている。特開昭60-155762号公報には特定の水性共重合体分散液と水性コロイダルシリカとを含有している。ガラス繊維の不織布、紙またはガラス繊維束を製造するのに有用で、ガラスに対する耐酸性及び耐変色性を改良したガラス繊維用バインダー組成物が記載されている。

また、特開昭60-226433号公報には、シラン化合物、重合性不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル等を乳化共重合して得た水性共重合体分散液を必須成分として含有させて得られる、接着性、耐水性及び耐酸性等が優れた水性ガラス繊維用バインダーが記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、前記したような組成物は、いずれもスプレーアップ成形法に用いられるロービングに要請される性質の改善を図るものでなかった。

一般に、ポリ酢酸ビニルは従来よりスプレーアップ成形法に用いられてきたが、酢酸ビニルエマルジョン単体では、①摩擦係数が低いためにカット性が低くミスカットが生じやすく、②繊維の集束力が弱く、カット時に繊維がフィラメント化してしまい、分散性が十分でなく、③ミスカットとフィラメント化によりかさ高くなり成型型に対して十分な密着性が得られない等の問題点があった。

本発明の目的は、上記した問題点の解消にあり、

カット性及び分散性が優れると共に、成型型への密着性が良好なスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物は、ポリ酢酸ビニルとコロイダルシリカとからなることを特徴とするものである。

本発明に使用されるポリ酢酸ビニルは、一般にポリ酢酸ビニルとして知られているものであれば制限されない。このポリ酢酸ビニルは塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のいずれの重合方法により得られたものであってもよいが、好ましくは乳化重合法によるものである。この乳化重合は水を媒体とし、これに乳化剤を用いて酢酸ビニル単量体を分散させて重合すればよい。ここで、乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸塩がある。また、重合開始剤としては、例えば過酸化水素がある。生成重合体はエマルジョンとして得られ、そのまま本発明に使用される。ポリ酢

酸ビニルは、平均分子量で、通常1万～30万である。好ましくは2万～10万である。

なお、ポリ酢酸ビニルは酢酸ビニルの単重合体及び酢酸ビニルとエポキシ化合物との共重合体の混合物であってもよい。

本発明に使用されるコロイダルシリカは、一般にいわれているケイ酸の縮合体であって粒子径が5～100m $\mu$ 、特に7～50m $\mu$ の範囲のものが好ましく、通常水性分散液の形態で供給されているものをそのまま使用することができる。このようなコロイダルシリカとしては、例えば市販品として「スノーテックスO」「スノーテックスN」「スノーテックスNCS」「スノーテックス20」「スノーテックスC」（以上日産化学社製）、「キャタロイド（Cataloid SN）」「キャタロイドS1-500」（以上触媒化成工業社製）等、及び表面処理されたコロイダルシリカ例えばアルミン酸で処理された「キャタロイドSA」（触媒化成工業社製）等を挙げることができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上を使用するこ

とができる。

このコロイダルシリカの配合割合は、全組成物100重量部に対し、通常、0.2～5.0重量部である。0.2重量部未満では、十分な集束力が得られずカット性への効果が少となり、5.0重量部を超えると、含浸性が悪くなる。好ましくは0.5～5.0重量部である。

本発明のスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物は、必要に応じて、さらに脂肪酸アミド化合物、ポリエチレンエマルジョン、シリコンオイル、ポリエチレングリコール等の潤滑剤、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のカップリング剤等の添加剤が配合されていてもよく、本発明の効果を損なわない範囲で使用されればよい。

本発明のスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物は、上記したポリ酢酸ビニルの重合溶液にコロイダルシリカを所定量、さらに必要

に応じて任意の添加剤を加え、混合攪拌して容易に製造されることができる。

本発明のスプレーアップ成形用ガラス繊維サイジング組成物の用途への適用は、例えば、スプレーガンを用いてロービングを所定長さにカットしながら一緒に成形型に吹付け、脱泡されることにより果たされる。

#### (作用)

本発明の組成物がガラス繊維のカット性の向上に寄与するのは、コロイダルシリカを含むため、繊維の集束力を高め、かつ繊維表面の摩擦係数が上昇するためと考えられる。また、分散性の向上に寄与するのは、同様にコロイダルシリカを含むため、繊維の集束力が向上し、ロービングカット時のフィラメント化が防止されるためと考えられる。さらに、成形型に対する密着性の向上に寄与するのは、上記したカット性及び分散性との相乗作用により樹脂が脱泡しやすくなり、形添いが向上するためと考えられる。

にカットしながら樹脂とともに成形型に吹付け、脱泡を行った後、40～80℃で軟化し成形品に仕上げた。

上記サイジング液のコロイダルシリカ添加による集束力の増加と摩擦係数の増加とにより吹付け作業でカット性、分散性、密着性が優れたロービングを得ることができた。

#### 比較例

酢酸ビニルエマルジョン 13重量部

γ-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン 0.3重量部

低級脂肪酸ポリエチレン

イミン(潤滑剤) 0.05重量部

調合用脱イオン水 84.65重量部

実施例との比較として、コロイダルシリカを含まない系でカット性と分散性を評価した。

結果を表に示す。

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

#### (実施例)

##### 実施例

酢酸ビニルエマルジョン

(固形分50%) 13重量部

γ-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン 0.3重量部

低級脂肪酸ポリエチレン

イミン(潤滑剤) 0.05重量部

コロイダルシリカ 2.0重量部

調合用脱イオン水 84.65重量部

上記サイジング液を熔融紡糸される11μmのガラスフィラメントにアブリケーターによりコーティングし、集束した後、回転ドラムに巻取った。巻取った繊維束を熱風乾燥し、水分を除去した後36本の繊維束を引揃えロービングを作成した。このロービングをスプレーガンを用い25mm長

表

		実施例	比較例
サイ ズ 剤 組 成 ( 重 量 部 )	酢酸ビニルエマルジョン	13	13
	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.3	0.3
	低級脂肪酸ポリエチレンイミン	0.05	0.05
	コロイダルシリカ	2.0	—
	調合用脱イオン水	84.65	86.65
特 性	カット性(ミスカット率%)	5.5	14.0
	分散性(分散パターン)	良好	少し狭い

カット性は、東技研製のスプレーガンを用い、カッター刃とゴムロールのすき間を0.25mmに調整し、線速500m/分で25mm長にカットしたロービングを所定量サンプリングし、ミスカット量(25mm長以上のロービング)を測定し、カット性の評価とした。

分散性は、実施例に記した吹付け作業に基づき分散パターンを目視判定した。

その結果、表に示すように、コロイダルシリカを添加することによりカット性の向上とそれにもなう分散性の向上を示した。

(発明の効果)

以上に詳述した通り、本発明のスプレーアップ成形法用ガラス繊維サイジング組成物はカット性及び分散性が優れると共に、成型型に対する良好な密着性を有するため、例えば、ガラス繊維（特に、ロービング）のスプレーアップ成形法に適用して有用であり、その実用的価値は極めて大である。

代 理 人      土 屋      勝

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**